# Quantitative Untersuchungen

über

# Absorption im Ultraviolett.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

**Friedrich Alois Müller**
aus Brückenau.

ACAD. LOUVAIN BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1902.

Erlangen 1903.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

108

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

## Einleitung.

Zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen beschäftigten sich mit der Absorption des Lichtes im ganzen Spectralbereiche vom äußersten Infraroth bis zu den brechbarsten Wellen. Eine große Reihe von Arbeiten diente vor Allem dazu, die Absorptionsspectren der verschiedensten Substanzen festzustellen und aus denselben Rückschlüsse auf den molekularen Bau und die chemische Constitution zu machen. Weiterhin war eine große Zahl von Arbeiten der Bestimmung der Größe der Absorption im sichtbaren und infrarothen Spectrum gewidmet. Im Ultraviolett fehlten solche bis vor kurzer Zeit vollständig. Auch mangeln Messungen über die Absorption der Gase und Dämpfe, trotzdem diese in theoretischer Hinsicht von großer Bedeutung sein dürften. Vor Allem wird ein Vergleich der Größe der molekularen Absorption eines Körpers im flüssigen und gasförmigen Zustande von Werth sein.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, die Größe der Absorption von Benzol und einigen Derivaten desselben im flüssigen und dampfförmigen Zustande im Ultraviolett zu bestimmen. Zu diesem Zweck mußten die bisher benutzten Untersuchungsmethoden zum Theil wesentlich umgearbeitet werden.

Zur Bestimmung von Absorptionscoefficienten im Ultraviolett haben J. L. Soret[1]), W. Hartley und A. K. Huntington[2]), H. Th. Simon[3]), Br. Glatzel[4]) und L. Kreussler[5]) Beobachtungen angestellt.

Ich habe mich der von Glatzel angegebenen Methode bedient und dieselbe für die Bestimmung der Absorption im dampfförmigen Zustande erweitert.

## Princip der Methode.

Das Princip der Methode ist das Folgende: Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit bei verschiedenen Concentrationen in einem Quarztrog mit parallelen Wänden, in den eine kleine planparallele Quarzplatte, ein Schulz'scher Körper, eingelegt ist, vor die Hälften des Doppelspaltes des später beschriebenen Spectralapparates und photographirt bei gleicher Breite der beiden Spalte das stärker und schwächer absorbirte Licht.

Aus diesen Aufnahmen kann man erkennen, welches die geeignetsten Verdünnungen zur Bestimmung der Absorptionscoefficienten sind. Hierauf wird das Beobachtungsfernrohr auf den zu untersuchenden Spectralbereich eingestellt und das Verhältniß der Spaltbreiten solange geändert, bis die Schwärzung in den beiden Spectralphotographien für die untersuchte Wellenlänge sich als gleich ergibt. Für diese Stelle gleicher Helligkeit, an welcher sich die Intensitäten umgekehrt wie die Spaltbreiten verhalten, berechnet sich der Absorptionscoeffizient $a$ einer Lösung von einem Gramm-Molekül in einem Liter und bei einer Schichtdicke von 1 mm aus der Schichtdicke d, dem Ver-

---

1) J. L. Soret, Arch. d. Gen. (2) 61, S. 322, 1878; 63 S. 89, 1880; (3) 4, S. 261, 1883; 9. S. 513, 1886; 10, S. 429, 1886. Beibl. 1878, 1880, 1883.

2) Hartley W. V. u. A. K. Huntington, Proc of the Roy. Soc. No. 192, 1879; No. 221, 1882. Chem. Soc. 1880, 1882, 1891. Beibl. 1879, 1880, 1882.

3) H. Th. Simon, Wied. Ann. 59 S. 91, 1896.

4) Br. Glatzel, Physikal. Zeitschr. Jahrg. 1, S. 285.

5) L. Kreussler, Ann. der Physik, 6, 1901 S. 412.

hältniß der Spaltbreiten nach der später entwickelten Formel. Die auf diese Weise gefundenen Absorptionscoefficienten werden als Ordinaten, die dazu gehörigen Wellenlängen als Abscissen auf Coordinatenpapier aufgetragen und so die Absorptionskurve construirt.

Die Methode läßt sich aber nur anwenden bei Lichtquellen mit einem kräftigen continuirlichen Spectrum. Für meine Versuche war ein continuirliches Spectrum bis zu Wellenlänge $\lambda = 238$ $\mu\mu$ erforderlich. Ich untersuchte daher, ob vielleicht die Nernst-Lampe als Lichtquelle für diese Methode verwendbar sei. Es ergab sich, daß dieselbe ein kräftiges, continuirliches Spectrum nur bis zu Wellenlänge $\lambda = 330$ $\mu\mu$ besitzt. Das Licht einer Bogenlampe giebt hingegen ein continuirliches Spectrum bis zu Wellenlänge $\lambda = 235$ $\mu\mu$, was für meine Versuche genügte.

Im dampfförmigen Zustande war es vor Allem erwünscht, die Linien möglichst breit auf der Spectralphotographie zu erhalten. Zunächst wurde die Verbreiterung dadurch zu erreichen gesucht, daß lange Röhren zur Anwendung kamen, da ja bei zunehmender Schichtdicke die Linien sich verbreitern. Dabei ergaben sich unüberwindliche Schwierigkeiten.

Es wurde nun folgendermaßen verfahren: Durch eine 24 mm lange Glasröhre wurde bei verschiedenen Temperaturen Luft, die mit dem zu untersuchenden Dampf gesättigt war, hindurchgesaugt. Die Glasröhre war durch Quarzplatten verschlossen. Als Vergleichsschicht befand sich in derselben eine 19 mm lange Quarzsäule.

Zunächst wurde bei verschiedenen Dampfdrucken Luft hindurch geleitet und bei gleicher Breite der Spalthälften das absorbirte und nicht absorbirte Spectrum aufgenommen. Aus diesen orientirenden Versuchen ergeben sich leicht die für die einzelnen Absorptionslinien passenden Temperaturen. Auch hier wird dann die Spaltbreite so lange geändert, bis sich auf den photographischen Aufnahmen mittels des später besprochenen Martens'schen Photometers gleiche Schwärzung in der oberen und unteren Spectralphotographie ergibt. Die Berechnung des Absorptionscoefficienten geschieht wie im flüssigen Zustand.

Gegen die Methode kann der Einwand erhoben werden, dass die Absorptionsbanden und Absorptionslinien in der Spectralphotographie bei Vergrösserung des Spaltes nicht nur in Folge der grösseren Lichtmenge, welche durch die breitere Spaltöffnung eindringen kann, sondern auch durch übergreifendes Licht der benachbarten Wellenlängen eine stärkere Schwärzung zeigen. Gegenüber diesem Einwand ist zu beachten, dass, wenn Absorptionsbanden und Absorptionslinien eine grössere Breite als die Spaltöffnung besitzen, das Uebergreifen nur auf die Randtheile der Absorptionsbanden und Absorptionslinien sich erstecken kann. Bei meinen Versuchen war die Breite der Banden und Linien grösser als das Maximum der Spaltöffnung. Auch wurden stets nur die mittleren Theile der Absorptionsbanden und Absorptionslinien photometrirt.

## Versuchsanordnung.

Bei den Untersuchungen wurde folgender Gang eingeschlagen: Zunächst wurde das Beobachtungsfernrohr mittels eines Gauss'schen Oculars und einer planparallelen Glasplatte in der bekannten Weise auf Unendlich und die optische Achse des Fernrohres senkrecht zur Achse des Spectralapparates eingestellt. Das Collimatorfernrohr wurde unter Benützung des Beobachtungsfernrohres eingestellt, indem der Spalt so lange verschoben wurde, bis er im Beobachtungsfernrohr scharf erschien. Die Linsen der beiden Fernrohre waren Zeiss'sche Quarzflußspatachromate. Hierauf wurde die Einstellung der Prismen auf das Minimum der Ablenkung für Wellenlänge $\lambda = 257\ \mu\mu$, der mittleren des hauptsächlich untersuchten Spectralbereiches, mit Hilfe eines Soret'schen fluorescirenden Oculars herbeigeführt. Es gelangten zwei Prismen zur Anwendung, um einerseits den allzu steilen Abfall oder Anstieg der Absorption bei den Flüssigkeiten zu verhindern, andererseits durch die größere Dispersion breitere Absorptionslinien zu erhalten. Jedes der beiden Quarzprismen bestand aus einem rechts- und linksdrehenden Halbprisma mit einem brechenden Winkel von 30 Grad, die mit chemisch reinem Glycerin zusammengekittet waren.

Die Prismen blieben während der ganzen Untersuchung in derselben Stellung.

Trotz der sorgfältigsten Einstellung war zuerst im ultravioletten Spectralbereiche diffuses Licht vorhanden. Bei genauer Untersuchung ergab sich, daß die Quarzflußspatachromate wie Hohlspiegel wirkten. Ein Theil der Strahlen wurde an der concaven Seite der concav-convexen Quarzlinse reflectirt und im Brennpunkte der wie ein Hohlspiegel wirkenden, concaven Fläche vereinigt. Von diesem Bild entstand nun durch die Linse ein neues Strahlenbündel, das sich seitwärts von dem eigentlichen Strahlengange befand und zu einem neuen Spectrum Veranlassung gab, das sich über das eigentliche hinaus ins Ultraviolett hineinlagerte. Dieser Uebelstand wurde dadurch beseitigt, daß das Prisma so zur Aufstellung gelangte, daß das störende Strahlenbündel auf die geschwärzte Seitenfläche des Prismas fiel und dort absorbirt wurde.

Weiter fand ich, daß vielfach die Kittung der beiden Prismen auf die Reinheit des ultravioletten Spectralbezirkes störend wirkte. Es mußte darum vor Allem darauf Rücksicht genommen werden, daß kein Luftbläschen zwischen den beiden gekitteten Flächen auftrat.

Nachdem diese störenden Einflüsse beseitigt, war doch noch kein ganz reines ultraviolettes Spectrum erzielt. Es zeigte sich vielmehr noch Licht, das hauptsächlich in der außerordentlichen Helligkeit des sichtbaren Theiles des Spectrums seine Ursache hatte. Um dieses Licht zu beseitigen, wurden Blenden sowohl am Beobachtungs- als auch am Collimatorfernrohr angebracht. Dieselben wurden direct an den Fassungen der Objective durch Kappen befestigt.

Ferner waren noch die Fernrohre innen mit schwarzem, mattem Papier geschwärzt, damit störende Reflexe vermieden wurden.

Nachdem alle diese Vorsichtsmaßregeln getroffen, war kein fremdes Licht mehr im Ultraviolett vorhanden, wie folgender Versuch zeigt: Es wurden das Absorptionsspectrum einer alkoholischen Normallösung von Benzol und das nicht absorbirte Spectrum zusammen aufgenommen. Dabei ergab

sich, daß über dem nicht absorbirten Spectrum das absorbirte vollständig ausgelöscht und die photographische Platte an dieser Stelle vollkommen klar und durchsichtig war, so daß kein diffuses Licht mehr im Ultraviolett vorhanden sein konnte.

Als Lichtquelle benutzte ich eine elektrische Bogenlampe, die mit Gleichstrom von acht Ampère betrieben war. Die Strahlen wurden durch eine Quarzlinse parallel gemacht. Es mußte auch darauf geachtet werden, daß die Strahlen senkrecht auf den Quarztrog fielen. Anderen Falles ergab die Projection der Fläche des Schulz'schen Körpers eine breite Trennungslinie zwischen den beiden Spectralphotographien. Deshalb war eine sehr häufige Regulirung in der vorher angegebenen Richtung nöthig.

An Stelle des Oculars im Beobachtungsfernrohr konnte ein Metallrahmen eingeschraubt werden, in welchem sich eine Cassette verschieben ließ. Es war so möglich, acht Aufnahmen nach einander zu machen.

Die Spectralphotographien wurden auf Bromsilbergelatineplatten von Dr. C. Schleussner aufgenommen. Die Expositionszeit betrug für den Spectralbereich von Wellenlänge $\lambda = 270\ \mu\mu$ bis $\lambda = 240\ \mu\mu$ eine Minute. Die Platten wurden mit einem alkalischen Pyrogallol-Sodaentwickler nach Eder behandelt und auf gewöhnliche Weise fixirt und getrocknet. Es erwies sich beim Ausmessen zweckmäßig, die Platten nicht zu stark zu entwickeln.

Die Flüssigkeiten wurden in einem Trog (Fig. 1), der

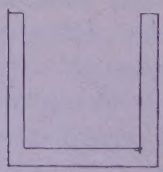


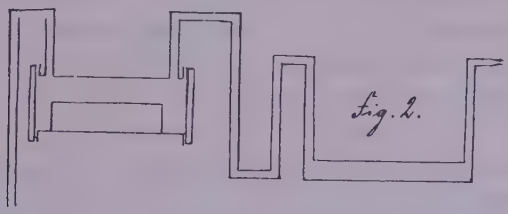
Fig. 1.

mittels Quarzplatten verschlossen und in den eine 7,068 mm dicke, planparallele Quarzplatte als Schulz'scher Körper eingelegt war, vor den Doppelspalt gebracht. Der Quarztrog befand sich auf einem mikrometrisch hebbaren Tischchen, das den Trog so einzustellen gestattete, daß die Trennungsfläche

von Quarz und Flüssigkeit genau mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften zusammenfiel. Damit keine Verdunstung eintreten und in Folge dessen keine Concentrationsänderung stattfinden konnte, wurde der Quarztrog durch eine aufgekittete Glasplatte geschlossen.

Geschah die Untersuchung einer neuen Concentration, so wurde zuerst der Quarztrog in Alkohol gelegt und dann getrocknet, damit bei den verwendeten hohen Verdünnungen die Concentration nicht durch irgend welchen Rest der vorher untersuchten Lösung geändert sein konnte.

Die untersuchten Dämpfe wurden durch eine Glasröhre (Fig. 2) von 24 mm Länge geleitet, in welche eine 19 mm




lange Quarzsäule als Vergleichsschicht eingelegt war. Die Enden der Glasröhre waren mit Quarzplatten verschlossen, deren Aufkittung mittels Hausenblase erfolgte. Innerhalb des zur Anwendung gelangten Temperaturbereiches hielt die Kittung gut. Kurz vor den Enden der Glasröhre war sich je eine Ansatzröhre angeschmolzen. Die eine davon führte zu einer 30 cm langen Glasröhre von ungefähr 2 cm lichter Weite. Dieselbe war mit Glaswolle gefüllt, die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit getränkt wurde. Die andere Ansatzröhre führte zu einer großen Mariotte'schen Flasche. Die Absorptionsröhre befand sich in einem Luftbad, indem sie in einem Blechkasten eingeschlossen war, welcher durch Bunsenbrenner erhitzt wurde. Die Vorder- und Rückfläche des Blechgefäßes hatte je eine Oeffnung, durch welche das Licht ein- und austreten konnte. Dicht an dem Erwärmungsapparat befand sich ein zweites Luftbad. Durch Oeffnungen in den Seitenwänden führte die eine Ansatzröhre zur Glasröhre, welche die zu untersuchende Substanz enthielt und in dem zweiten Erwärmungsgefäß enthalten war.

Beide Erwärmungsapparate wurden auf die für den Versuch nothwendige Temperatur gebracht, welche sich mittels Quecksilberthermostaten und Thermometer während der Aufnahme einer Photographie, die im Allgemeinen eine Minute beanspruchte, gut constant halten ließ. Die Temperatur des ersten Luftbades, in dem sich die Absorptionsröhre befand, wurde stets um 10 Grad höher gehalten als die des zweiten, damit keine Condensation eintreten konnte. Zwischen den beiden an einander stoßenden Flächen der Blechgefäße war eine Asbestschicht gelegt, damit sich die höhere Temperatur gegen die niedere nicht so schnell ausgleichen und dadurch die Temperatur des zweiten Kastens erhöhen konnte. Die Luft wurde zunächst durch eine Chlorcalciumröhre getrocknet. Bei geringer Ausflußgeschwindigkeit des Wassers erfolgte der Luftstrom ruckweise. Ich ließ daher bei allen meinen Versuchen das Wasser mit mittlerer Geschwindigkeit ausfließen.

### Ermittelung der Stellen gleicher Schwärzung.

Um die Stellen gleicher Schwärzung in den beiden an einander grenzenden Spectralphotographien zu bestimmen, wurde bei den Absorptionsbanden der Flüssigkeiten genau wie von Br. Glatzel[1]) verfahren. Auf schwarzes, mattes Papier wurde ein ungefähr 1 mm breiter Streifen weißen Papieres geklebt, über denselben die photographische Platte weggeschoben und die Gleichheitsstelle gesucht. Die Wellenlänge wurde aus der Aichungscurve, welche die Beziehung zwischen Lage einer Stelle auf der Platte und Wellenlänge angibt, bestimmt.

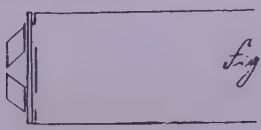
Im dampfförmigen Zustande konnte ich mich aber dieses einfachen Verfahrens nicht bedienen. Es war nicht möglich, von Papier einen so feinen Streifen wie die Absorptionslinien herzustellen und diesen als Spalt zu verwenden. Es wurde darum versucht, die erhaltenen Spectralphotographien photographisch zu vergrößern und die so gewonnenen Bilder nach dem früheren Verfahren auszumessen. Da einerseits eine allzu-

1) Br. Glatzel, Physikalische Zeitschrift, Jahrg. 1. 1901. S. 285.

breite Linie die beiden Spectralphotographien trennte und eine genaue Ausmessung nicht zuließ, weil das Auge geringe Schwärzungsunterschiede nur zu erkennen vermag, wenn die beiden Vergleichsfelder sehr nahe an einander liegen, andrerseits die Photographien nicht gut gelangen, wurde dieses Verfahren wegen zu großer Ungenauigkeit nicht in Anwendung gebracht.

Hierauf wurden ähnlich wie beim Zöllner'schen Photometer 2 Punkte der Spectrallinie ausgeblendet und diese unter dem Mikroskop betrachtet. Allein auch diese Versuche verliefen negativ.

Nach diesen vergeblichen Bemühungen gelang es endlich, befriedigende Messungen mittels eines Martens'schen[1]) Photometers mit passender Modification ausführen zu können. Da die beiden Photometeröffnungen ziemlich weit aus einander liegen, konnten die zwei Vergleichslinien nicht direct vor die Oeffnungen gebracht werden. Es wurden daher zwei totalreflectirende Glasparallelepipede verwendet, um die durch die Spectrallinien gegangenen Strahlen durch die Oeffnungen des Photometers zu bringen. Die Glasparallelepipede, deren Seitenflächen gegen die Grundfläche um 45° geneigt waren, waren so auf eine Glasplatte mit Canadabalsam aufgekittet, daß die Entfernung ihrer beiden Grundflächen 10 mm betrug und ihre oberen Endflächen in einer Kante zusammenstießen (Fig. 3). Die Glasplatte wurde




an der Einsteckblende des Photometers angekittet und über das Photometer eine Blechkappe, deren Grundfläche durch eine Glasplatte geschlossen war, gestülpt. Auf der letzten Glasplatte wurde der jeweilige Spalt befestigt. Die Herstellung der Spalte geschah dadurch, daß mittels eines scharfen Messers feine Linien in ziemlich starkes Staniolpapier eingeschnitten wurden. Die

1) F. F. Martens, Verhandl. d. d. physikal. Ges. 1899, S. 204.

Breite der Spalte betrug im Allgemeinen je nach der Breite der Linie 0,1 mm bis 0,05 mm. Da die Breite des Spaltes an allen Punkten gleich sein muß, wurde die Gleichheit an verschiedenen Stellen mit einem Abbe'schen Comparator geprüft und stets nur vollständig gleich breite Spalte verwendet. Das Photometer war in einer Holzsäule festgeschraubt, die sich auf einem großen Brette mit den noch später beschriebenen Vorrichtungen befand. Die Einstellung des Photometers geschah auf folgende Weise. Zunächst wurde des Nicol so gestellt, daß die beiden Vergleichsfelder gleich hell waren. Hierauf wurde die Glasplatte mit den Parallelepipeden so an der Einsteckblende befestigt, daß bei gleicher Stellung das Nicol wie vorher beide Vergleichsfelder wieder gleiche Helligkeiten zeigten. Sodann wurde die Blechkappe übergestülpt und auf der Glasplatte der in Staniol geschnittene Spalt so angebracht, daß bei unverändertem Nicol in beiden Feldern die Helligkeit dieselbe war. Photometer und Nicol behielten während der Untersuchung dieselbe Stellung.

Beleuchtet wurde der Spalt mit dem Lichte einer Auer'schen Gasglühlampe. Die Strahlen derselben waren durch eine Linse parallel gemacht. Die Helligkeit der beiden Vergleichsfelder ergab sich trotz des sehr engen Spaltes als eine ziemlich große. Die Maschen des Auerstrumpfes veranlaßten eine große Reihe von Interferenzstreifen, welche ich dadurch beseitigte, daß die Linse eine solche Aufstellung fand, daß sie wie eine astigmatische wirkte.

Damit die photographischen Platten genau vor den Spalt gebracht werden konnten, war auf dem Brette neben der Holzsäule noch folgende Vorrichtung aufgestellt. In das Brett war eine vertical stehende, parallel zur Holzsäule mikrometrisch verschiebbare Schraube eingelassen, die einen Schlitten trug, auf dem seinerseits sich wieder eine senkrecht zur ersten Verschiebungsvorrichtung zu bewegende, mikrometrisch verstellbare Schraube befand. Die Schraube trug ebenfalls einen Schlitten, mit dem ein hölzerner Winkelarm verbunden, in welchen ein Halter für die Platten eingelassen war. Diese Vorrichtung ermöglichte 2 zu einander senkrechte Verschiebungen und so ein genaues Einstellen der Absorptionslinien auf den Spalt.

Mit dieser Methode wurden zunächst Spectralphotographien, die der Absorption im flüssigen Zustande entsprechen, photometrirt. Die dabei gewonnenen Werthe stimmten mit denen, welche ich nach dem früheren Verfahren erhalten, gut überein.

Die Einstellung geschah zunächst auf eine bestimmte Absorptionslinie. Es wurde dann dieselbe in allen Photographien mittels eines verticalen Schlittens vorbeigeführt. Das untere Vergleichsfeld erhellte sich hiebei allmählich, bis gleiche Helligkeit vorhanden war. Führte man die weiteren Photographien vorbei, so verdunkelte sich allmählich das obere Vergleichsfeld. Es konnten so genau die Stellen gleicher Helligkeit ermittelt, werden. Zu beachten war noch, daß die Platten nicht zu dunkel entwickelt werden durften, da sonst die Helligkeit der beiden Vergleichsfelder zu gering wurde, um genau die gleiche Helligkeit beider Felder bestimmen zu können.

**Berechnung.**

Ist zur Erzielung gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte ein Verhältniß der Spaltbreiten $s_1 : s_2$ nöthig, so besteht zwischen der Intensität des absorbirten und nicht absorbirten Spectrums die Beziehung

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{s_2}{s_1}$$

Ist die Intensität des auffallenden Lichtes J, der Absorptionscoefficient $a$, D die lichte Weite des Quarztroges, d die Dicke des Schulz'schen Körpers, so ist

$$i_1 = Je^{-aD}$$
$$i_2 = Je^{-a(D-d)}$$

hieraus ergibt sich

$$\frac{i_1}{i_2} = e^{-ad}$$

oder

$$a = -\frac{1}{d}\frac{\lg\frac{i_1}{i_2}}{\lg e} = -\frac{1}{d}\frac{\lg\frac{s_2}{s_1}}{\lg e}$$

für die Concentration 1. Aus dem Absorptionscoefficienten $a_c$ für die Concentration c berechnet sich $a$ nach der Gleichung

$$a = \frac{a_c}{c}.$$

Die Concentration im dampfförmigen Zustande wurde folgendermaßen berechnet. Das Gewicht eines cdm gesättigten Dampfes wurde unter der Annahme der Giltigkeit des Gay-Lusac'schen Gesetzes berechnet. Das Gewicht eines cdm Luft von der Temperatur t und dem Druck p ist gegeben durch

$$\frac{1{,}293 \cdot p}{(1+\alpha t)760},$$

Das Gewicht P eines cdm gesättigten Dampfes von der Temperatur t und dem Dampfdruck f durch

$$P = \frac{y \cdot 1{,}293 \cdot f}{760\,(1+\alpha t)}.$$

y bedeutet die Dampfdichte. Als Werth der Dampfdichte wurde stets der theoretisch nach der Formel

$$y = \frac{M}{28{,}88}$$

berechnete zu Grunde gelegt, worin M das Molekulargewicht bedeutet.

## Aichung des Bogenlichtspectrums für das Ultraviolett.

Zunächst wurde das Spectrum photographisch aufgenommen, welches ein zwischen Cadmiumspitzen überspringender elektrischer Funke gab. Dieses wurde mit einem Zeiss'schen Comparator ausgemessen und die erhaltenen Werthe auf Millimeterpapier als Abscissen aufgetragen. Sodann wurden die den einzelnen Cadmiumlinien entsprechenden Wellenlängen aus den Eder'schen Spectraltafeln entnommen und als Ordinaten aufgetragen. Hierauf wurde bei geschlossenem oberem Spalt nochmals das Cadmiumspectrum aufgenommen und auf derselben Platte dann darüber bei geschlossenem unterem Spalt das Bogenlichtspectrum photographiert. Mit dem Zeiss'schen Comparator wurde sodann die Entfernung einzelner ausgeprägter Linien von den nächsten Cadmiumlinien ausgemessen und in die Aichungscurve eingetragen. Aus dieser Aichungscurve konnten die einzelnen Wellenlängen ermittelt werden.

## Bestimmung der Absorptionscoefficienten.

Zur Untersuchung gelangten Benzol, Toluol, Metaxylol, Brombenzol und Chlorbenzol in äthylalkoholischen Lösungen, im dampfförmigen Zustande Benzol, Toluol, Brombenzol und Chlorbenzol.

Bei allen untersuchten Substanzen wurden die übrigen Lösungen durch entsprechende Verdünnung aus der Normallösung hergestellt. Im dampfförmigen Zustande geschah durch Steigerung der Temperatur die Erhöhung der Concentration. Die Präparate waren in möglichst reinem Zustande von F. A. Kahlbaum in Berlin und E. Merk in Darmstadt bezogen.

In allen folgenden Tabellen bezeichnen $\lambda$ die Wellenlänge, v die Anzahl der Liter, in denen ein Gramm-Molekül gelöst wurde, $s_2/s_1$ das Verhältniß der Spaltbreiten und $\alpha$ den Absorptionscoefficienten, der auf die Concentration von 1 Gramm-Molekül in einem Liter Aethylalkohol berechnet wurde. t bedeutet die Temperatur, auf der das Erwärmungsgefäß, in dem sich das Glasrohr mit der Flüssigkeit befand, gehalten wurde. $\alpha_m$ ist der Mittelwerth der Absorptionscoefficienten, die aus verschiedenen Lösungen berechnet wurden.

### Benzol.

($C_6H_6$, $M = 78$, $s = 0{,}88$.) Schichtdicke $d = 7{,}068$ mm.

Gelöst wurden in 100 ccm Aethylalkohol 8,9 ccm Benzol, d. h. in 1000 ccm ein Gramm-Molekül. Das Absorptionsspectrum von Benzol ist qualitativ schon von Hartley[1]) und Pauer[2]) untersucht worden und wurden von denselben fünf Absorptionsbanden festgestellt. Im infrarothen Spectralgebiete hat Luigi Puccianti[3]) die Absorptionscoefficienten ermittelt und 4 Absorptionsmaxima gefunden. Br. Glatzel[4]) hat die Größe der Absorption im Ultraviolett festgestellt und

1) W. N. Hartley l. c.
2) J. Pauer, Wied. Ann. 61, S. 363, 1897.
3) L. Puccianti, Physikal. Zeitschr. Jahrg. 1, S. 49.
4) Br. Glatzel l. c.

die Beobachtung gemacht, daß die Größe der Absorptionscoefficienten, die aus verschiedenen Lösungen sich ergaben, eine sehr ungleiche ist. Diese Verschiedenheit ist nach Glatzel durch Veränderung der alkoholischen Benzollösung durch das Licht zu erklären. Von mir in dieser Richtung angestellte Versuche vermochten die Richtigkeit obiger Vermutung nicht zu ergeben, vielmehr stimmten die aus den verschiedenen Lösungen ermittelten Absorptionscoefficienten gut überein. In Tabelle 1 sind die von mir gefundenen Werthe angegeben, während Tabelle 2 die von Br. Glatzel gewonnenen Werthe enthält. Die in Tabelle 1 und 2 angegebenen Werthe zeigen eine gute Uebereinstimmung, welche auch aus den nach Tabelle 1 und 2 gezeichneten Curven (Seite 21) ersichtlich ist.

Tabelle 1.

| $\lambda$ | v | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 330 | Beginn der Absorption | | | |
| 268 | 10 | 4,7 | 2,19 | 2,19 |
| 260,5 | 200 | 2,5 | 25,92 | 25,56 |
| | 150 | 3,4 | 25,98 | |
| | 100 | 5,8 | 24,87 | |
| 259 | 100 | 1,7 | 7,51 | 7,69 |
| | 80 | 1,9 | 7,86 | |
| 255 | 200 | 4,2 | 40,60 | 40,95 |
| | 150 | 7,0 | 41,30 | |
| 253 | 100 | 2,1 | 10,50 | 11,08 |
| | 80 | 2,8 | 11,65 | |
| 249,8 | 200 | 3,0 | 31,08 | 31,41 |
| | 150 | 4,5 | 31,97 | |
| | 100 | 9,1 | 31,24 | |
| 247 | 100 | 2,1 | 10,50 | 10,87 |
| | 80 | 2,7 | 11,24 | |
| 243,8 | 100 | 4,4 | 20,96 | 20,96 |
| 241 | 100 | 2,3 | 10,50 | 10,43 |
| | 80 | 3,0 | 10,37 | |
| 238 | 100 | 2,3 | 11,78 | 12,11 |
| | 80 | 3,0 | 12,43 | |

Tabelle 2.

| $\lambda$ | v | $\frac{s_2}{s_1}$ | $a_m$ |
|---|---|---|---|
| 325 | Beginn der Absorption | | |
| 268 | 10 | 4,7 | 2,19 |
| 262 | 150 | 3,4 | 25,98 |
| | 100 | 5,5 | 24,12 |
| 260 | 100 | 2,0 | 9,806 |
| | 80 | 2,3 | 9,426 |
| 255 | 200 | 3,8 | 37,78 |
| | 150 | 7,0 | 41,295 |
| 253 | 100 | 2,3 | 11,78 |
| | 80 | 2,9 | 12,02 |
| 249 | 200 | 2,9—3,0 | 30,12 |
| | 150 | 4,6 | 32,39 |
| | 100 | 9,0—9,5 | 31,47 |
| 247 | 100 | 2,1 | 10,496 |
| | 80 | 2,4 | 9,93 |
| 243,5 | 200 | 2,2—2,3 | 22,31 |
| | 150 | 3,1 | 24,02 |
| 241 | 100 | 2,0 | 9,81 |
| | 80 | 2,4 | 9,93 |
| 238,5 | 100 | 2,4 | 12,41 |
| | 80 | 2,8—2,9 | 11,85 |
| | 50 | 4,9—5,0 | 11,31 |

Untersuchungen von Pauer[1]) haben ergeben, daß das Absorptionsspectrum von Benzol im dampfförmigen Zustande im Wesentlichen aus vier ganz gleichartig gebauten Liniengruppen besteht. Jede Gruppe zeigt zuerst ein Duplet von zwei schmalen Linien, sodann ein Triplet von zwei breiten und einer schmalen Linie. Alle von Pauer[1]) gefundenen Linien zeigten sich bei einer Temperatur des Luftbads von 40 Grad in meinen Spectralphotographien. Bei einer Temperatur von 70 Grad trat noch eine Anzahl von Linien auf, welche sich um die Wellenlänge $\lambda = 267\ \mu\mu$ lagern. Für dieselben ergaben sich als Wellenlängen

1) J. Pauer, Wied. Ann. 61, S. 368, 1897.

$\lambda = 268{,}3\ \mu\mu$
$\lambda = 266{,}5\ \mu\mu$
$\lambda = 265{,}9\ \mu\mu$
$\lambda = 264{,}9\ \mu\mu$
$\lambda = 264{,}3\ \mu\mu$

Am breitesten und schärfsten treten die Linien $\lambda = 259{,}5\ \mu\mu$, $\lambda = 246{,}7\ \mu\mu$, $\lambda = 241{,}2\ \mu\mu$ und $\lambda = 236{,}2\ \mu\mu$ hervor. Die Messungen erstreckten sich vor allem auf diese Linien und einige andere scharfe, breite Linien. Die erhaltenen Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

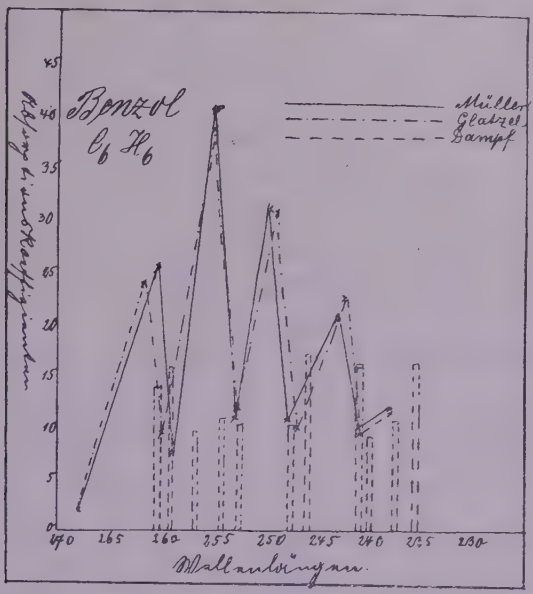
Tabelle 3.

Schichtdicke 19 mm.

| $\lambda$ | t | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 260,2 | 20°<br>30° | 2,9<br>5,5 | 13,34<br>14,17 | 13,76 |
| 259,2 | 20°<br>30° | 3,9<br>6,7 | 16,59<br>15,96 | 16,29 |
| 257 | 20° | 2,2 | 9,75 | 9,75 |
| 254,7 | 30° | 3,9 | 11,81 | 11,81 |
| 252,8 | 30°<br>40° | 3,7<br>6,1 | 10,71<br>10,08 | 10,39 |
| 247,8 | 30°<br>40° | 3,7<br>6,1 | 10,71<br>10,08 | 10,39 |
| 246,7 | 20°<br>30° | 4,4<br>7,4 | 17,99<br>16,55 | 17,27 |
| 241,2 | 20°<br>30° | 4,1<br>7,2 | 17,22<br>16,31 | 16,77 |
| 240,0 | 30°<br>40° | 3,1<br>4,1 | 9,35<br>7,91 | 8,63 |
| 237,7 | 30°<br>40° | 4,1<br>6,2 | 11,70<br>10,48 | 11,09 |
| 236,2 | 20°<br>30° | 4,0<br>7,0 | 17,15<br>16,08 | 16,62 |

Stellen wir einen Vergleich über die Größe der Absorption im dampfförmigen und flüssigen Zustande an, so finden wir, daß die Absorption für die Wellenlängen, welche den Absorptions-

linien entsprechen, für Benzol als Dampf geringer ist als für Benzol in Lösung. Die im Bereiche der größten Absorption




von gelöstem Benzol auftretenden Linien zeigen nach der Tabelle nicht den maximalsten Absorptionscoefficienten. Für die Erklärung des Maximums der Absorption in der Lösung dürfte zu beachten sein, daß in dem Bereiche der stärksten Bande nur 2 Linien scharf und ausmeßbar waren, dagegen mehrere schwache Doppellinien sich zeigten, welche in ihrer Summe eine starke Absorption veranlassen können..

Den in der Tabelle angegebenen Werthen liegen Messungen zu Grunde, die an Spectralphotographien vorgenommen wurden, welche hergestellt waren, indem die durchgesaugte Luft vor Eintritt in die Absorptionsröhre eine 30 cm lange, mit Glaswolle ausgelegte und mit Benzol gefüllte Glasröhre zwecks Sättigung durchströmte.

Um sicher zu sein, dass beim Durchsaugen durch eine 30 cm lange Schicht die Luft ganz mit Benzoldampf gesättigt war, stellte ich weitere Spectralphotographien her. Bei Aufnahme derselben wurde die Glasröhre von 30 cm,

durch welche die Luft hindurch gesaugt wurde, mittels einer solchen von 90 cm ersetzt. Die Abweichungen in der Größe der Absorptionscoefficienten, welche sich durch Ausmessen dieser Spectralphotographien ergaben, von den in der Tabelle mitgeteilten lagen stets innerhalb der Fehlergrenze.

## Toluol.

$(C_6H_5(CH_3)$ M = 92, s = 0,89).

Eine Normallösung dieser Substanz wurde hergestellt, indem in 100 ccm Alkohol 10,3 ccm Toluol gelöst wurden. Pauer[1]) hat in dem Absorptionsspectrum einer Lösung von einem

Tabelle 4.

| $\lambda$ | v | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 308 | 1 | Beginn der Absorption | | |
| 273 | 90 | 1,3 | 3,34 | 3,57 |
| | 80 | ca. 1,4 | 3,84 | |
| 269 | 100 | 2,1 | 10,50 | 10,48 |
| | 90 | 2,3 | 10,61 | |
| | 80 | 2,5 | 10,34 | |
| 268 | 100 | 6,8 | 27,12 | 27,10 |
| | 90 | 8,4 | 27,09 | |
| 267 | 100 | 3,4 | 17,32 | 17,12 |
| | 90 | 3,8 | 17,00 | |
| | 80 | 4,5 | 17,03 | |
| 266 | 100 | 5,5 | 24,12 | 23,57 |
| | 90 | 6,1 | 23,02 | |
| 265 | 100 | 5,9 | 25,11 | 24,48 |
| | 90 | 6,5 | 23,84 | |
| 264 | 100 | 5,8 | 24,87 | 24,15 |
| | 90 | 6,3 | 23,43 | |
| 263 | 100 | 7,6 | 28,70 | 28,34 |
| | 90 | 9,0 | 27,97 | |
| 261 | 100 | 7,4 | 28,32 | 28,04 |
| | 90 | 8,8 | 27,69 | |
| 255 | 100 | 5,9 | 25,11 | 24,57 |
| | 90 | 6,6 | 24,03 | |

1) J. Pauer l. c.

Gramm-Molekül in 20 Liter Alkohol 3 Absorptionsbanden festzustellen vermocht. Puccianti[1]) hat gefunden, daß Toluol im Ultraroth fünf Absorptionsmaxima besitzt. Die Größe der Absorption im ultrarothen Teile ist ein wenig geringer als bei Benzol. Dasselbe Resultat ergibt sich auch im Ultraviolett. Die von Puccianti ausgesprochene Vermuthung, daß die Kohlenwasserstoffradicale hauptsächlich von Einfluß auf die Lage der Banden sind, dagegen keinen merklichen auf die Intensität derselben ausüben, zeigt sich auch hier als richtig.

Qualitativ hatte J. Pauer[2]) das Absorptionsspectrum des Toluoldampfes untersucht. Während er im Spectrum des Benzoldampfes eine gewisse Regelmäßigkeit festzustellen vermocht hatte, fand er, daß durch den Eintritt der Gruppe $CH_3$ an Stelle eines Wasserstoffatoms der ganze Rhytmus in der Anordnung der Linien gestört war. Das Toluoldampfspectrum besteht aus einer großen Anzahl von Doppellinien, von denen vor allem die Linien bei den Wellenlängen $\lambda = 267\ \mu\mu$, $\lambda = 260\ \mu\mu$, $\lambda = 259\ \mu\mu$, $\lambda = 253\ \mu\mu$ scharf hervortreten. Für diese Wellenlängen und einige andere Linien wurden die Absorptionscoefficienten bestimmt, die in nachfolgender Tabelle verzeichnet

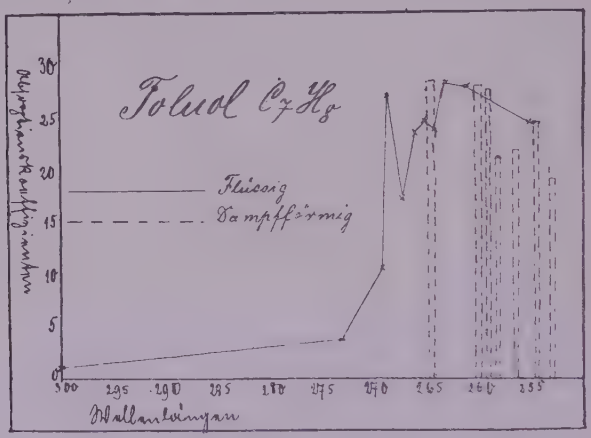
Tabelle 5.

| $\lambda$ | t | $\frac{s_2}{s_1}$ | $a$ | $a_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 264 | 47° | 8,7 | 28,43 | 28,43 |
| 260 | 47° | 8,5 | 28,06 | 28,06 |
| 259 | 47° | 8,3 | 27,74 | 27,74 |
| 258 | 37°<br>47° | 3,2<br>4,7 | 22,46<br>20,37 | 21,37 |
| 257 | 37°<br>47° | 3,2<br>4,8 | 22,46<br>20,74 | 21,60 |
| 254 | 47° | 6,4 | 24,66 | 24,66 |
| 253 | 37°<br>47° | 2,9<br>4,3 | 18,73<br>19,19 | 18,96 |

1) L. Puccianti l. c.
2) J. Pauer, l. c.

sind. Die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Dampfspannungen wurden einer Arbeit von Carl Mangold[1]) entnommen.

Nach den in den vorstehenden Tabellen 4 und 5 gegebenen Werthen wurden die folgenden Curven gezeichnet.




## Metaxylol.

$(C_6H_5(C_2H_5),\ M = 106,\ s = 0{,}878.)$

Als Normallösung diente eine Lösung von 12,1 ccm Metaxylol in 100 ccm Alkohol. In qualitativer Hinsicht hat Pauer[2]) dieses Spectrum untersucht und fand bei einer Lösung von einem Gramm-Molekül in 20 Liter Alkohol drei Absorptionsbanden bei den Wellenlängen

$$\lambda = 275 - 273\ \mu\mu$$
$$\lambda = 270 - 268\ \mu\mu$$
$$\lambda = 267 - 264\ \mu\mu$$

Puccianti[3]) untersuchte ebenfalls Metaxylol quantitativ im Ultraroth und stellte 4 Absorptionsmaxima fest. Wie aus den Bestimmungen im Ultraroth hervorgeht und aus der Tabelle

1) Carl Mangold, Wiener Sitzungsber. 102, 2, 1893, S. 1070–1104.
2) J. Pauer, l. c.
3) L. Puccianti l. c.

ersichtlich, ist die Absorption eine größere als bei Toluol. Auch hier beeinflußt der Eintritt des Aethylradicals an Stelle eines Wasserstoffatoms hauptsächlich die Lage der Banden, nur gering deren Intensität. Für die Absorptionscoefficienten im Ultraviolett ergaben die Versuche:

Tabelle 6.

| $\lambda$ | $\nu$ | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 290 | 1 | Beginn der Absorption | | |
| 275 | 120 | 1,5 | 6,98 | 6,61 |
| | 100 | 1,6 | 6,65 | |
| 273 | 180 | 2,4 | 22,36 | 22,14 |
| | 150 | 2,8 | 21,85 | |
| | 120 | 3,7 | 22,21 | |
| 271 | 200 | 3,9 | 38,52 | 38,58 |
| | 180 | 4,6 | 38,86 | |
| | 150 | 6,1 | 38,37 | |
| 270 | 180 | 2,7 | 25,30 | 25,18 |
| | 150 | 3,2 | 24,69 | |
| | 120 | 4,5 | 25,59 | |
| 267,5 | 200 | 4,1 | 39,92 | 40,59 |
| | 180 | 5,3 | 42,48 | |
| | 150 | 6,4 | 39,39 | |
| 266,5 | 200 | 3,8 | 37,78 | 37,73 |
| | 180 | 4,4 | 37,73 | |
| | 150 | 5,9 | 37,67 | |
| 265 | 200 | 5,7 | 49,26 | 49,59 |
| | 180 | 7,1 | 49,91 | |
| 263 | 200 | 5,1 | 46,10 | 46,88 |
| | 180 | 6,5 | 47,66 | |
| 260 | 200 | 4,7 | 43,80 | 44,07 |
| | 180 | 5,7 | 44,33 | |

Versuche mit Metaxyloldampf wurden nicht gemacht.

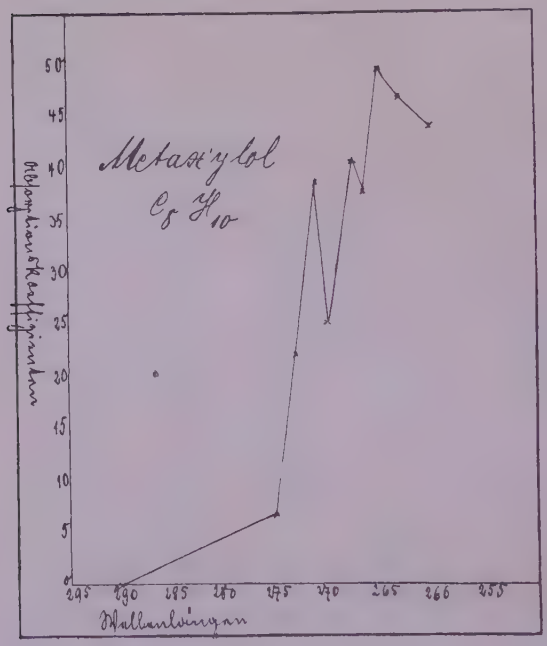
## Brombenzol.

($C_6H_5Br$, $M = 157$, $s = 1{,}518$).

Gelöst wurden in 100 ccm Alkohol 10,3 ccm Brombenzol, d. h. ein Gramm-Molekül Brombenzol in 1000 ccm Alkohol.

Das von Pauer untersuchte ultraviolette Absorptionsspectrum einer Lösung von 1 Gramm-Molekül Brombenzol in 20 Liter Alkohol zeigte 3 Banden und zwar bei den Wellenlängen

$\lambda = 273{,}5\ \mu\mu - 271\ \mu\mu$
$\lambda = 263\ \mu\mu - 263{,}5\ \mu\mu$
$\lambda = 264\ \mu\mu - 260\ \mu\mu.$




Sämmtliche Absorptionsbanden steigen steil an und erreichen ihr Maximum am brechbarsten Theile. Die Absorption ist im Vergleich zu Benzol und Metaxylol etwas geringer. Die Versuche ergaben:

Das von Pauer[1]) untersuchte Absorptionsspectrum des Brombenzoldampfes zeigt mehrere scharfe Linien bei einer Temperatur von 35 Grad und einer Schichtdicke von 10 cm.

---

1) J. Pauer, l. c.

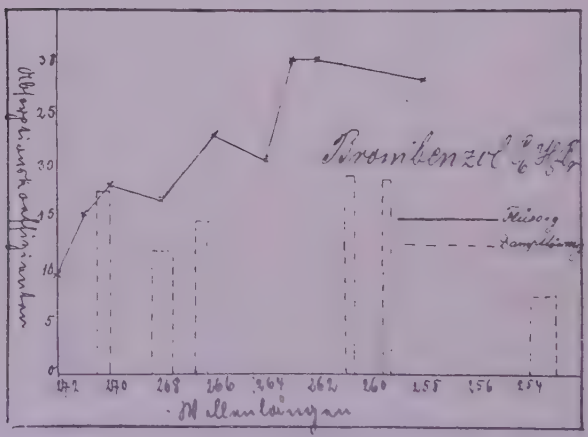
Tabelle 7.

| $\lambda$ | v | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 286 | 1 | Beginn der Absorption | | |
| 274 | 80 | 1,5 | 4,89 | 4,69 |
| | 60 | 1,7 | 4,50 | |
| 272 | 80 | 2,3 | 9,43 | 9,52 |
| | 60 | 3,1 | 9,61 | |
| 271 | 120 | 2,5 | 15,55 | 15,37 |
| | 100 | 2,9 | 15,06 | |
| | 80 | 3,9 | 15,41 | |
| 270 | 120 | 2,9 | 18,01 | 18,19 |
| | 100 | 3,7 | 18,51 | |
| | 80 | 4,9 | 17,98 | |
| 268 | 120 | 2,7 | 16,87 | 16,92 |
| | 110 | 3,3 | 16,89 | |
| | 80 | 4,5 | 17,02 | |
| 266 | 150 | 2,9 | 22,48 | 22,97 |
| | 120 | 4,1 | 23,95 | |
| | 100 | 4,9 | 22,89 | |
| 264 | 80 | 6,1 | 20,96 | 20,71 |
| | 100 | 4,4 | 20,46 | |
| 263 | 200 | 2,8 | 29,14 | 30,33 |
| | 180 | 3,5 | 31,90 | |
| | 150 | 4,1 | 29,94 | |
| 262 | 200 | 2,8 | 29,14 | 30,33 |
| | 180 | 3,5 | 31,90 | |
| | 150 | 4,1 | 29,94 | |
| 258 | 120 | 5,5 | 28,94 | 28,34 |
| | 110 | 7,1 | 27,73 | |

Die Doppellinien bestehen aus einer schwachen und einer sehr starken Absorptionslinie. Bei einer Temperatur von 70 Grad und 19 mm Schichtdicke traten bei meinen Versuchen die Linien $\lambda = 270{,}5$ und 3 $\mu\mu$, $\lambda = 266{,}7$ $\mu\mu$, $\lambda = 263$ $\mu\mu$ und $\lambda = 259{,}5$ $\mu\mu$ ziemlich deutlich auf. Diese Doppellinien und andere stärkere Linien wurden photometrirt, während 4 schwache Linien wegen ihrer zu geringen Breite nicht ausgemessen werden konnten. In der nun folgenden Tabelle sind die einzelnen Werthe enthalten.

Tabelle 8.

| $\lambda$ | t | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 270,5 | 70° | 2,1 | 16,91 | 17,08 |
| 270,0 | 80° | 3,1 | 17,23 | |
| 268,3 | 80° | 2,3 | 12,64 | 11,74 |
| 267,8 | 90° | 3,5 | 10,75 | |
| 266.7 | 70° | 1,9 | 14,71 | 14,67 |
| 266,4 | 80° | 2,7 | 14,54 | |
| 263,0 | 70° | 2,3 | 18,97 | 19,02 |
| 262,7 | 80° | 3,5 | 19,07 | |
| 259,5 | 70° | 2,3 | 18,97 | 19,02 |
| | 80° | 3,5 | 19,07 | |
| 254 — 253 | 70° | 1,4 | 7,67 | 7,67 |




Die punktirt gezeichnete Curve gibt den Verlauf der Absorption im dampfförmigen Zustande, während die ausgezeichnete den Gang im gelösten Zustand darstellt. Bei einem Vergleich der beiden Curven bemerken wir, daß die Absorption der einzelnen Linien eine geringere ist, als die Absorption für dieselbe Wellenlänge der Lösung. Auch läßt sich schließen, daß die Gesammtabsorption im dampfförmigen Zustande eine geringere ist als im gelösten.

## Chlorbenzol.

($C_6H_5Cl$, M = 112,74; s = 1,13.)

Als Normallösung diente eine Lösung von 10 ccm Chlorbenzol in 100 ccm Alkohol. Das Absorptionsspectrum einer alkoholischen Chlorbenzollösung zeigt nach Pauer[1]) fünf Absorptionsbanden und zwar bei

$\lambda = 272{,}7\ \mu\mu - 270{,}5\ \mu\mu$
$\lambda = 265{,}3\ \mu\mu - 263{,}5\ \mu\mu$
$\lambda = 261\ \mu\mu - 260\ \mu\mu$
$\lambda = 257\ \mu\mu - 253\ \mu\mu$
$\gamma = 252\ \mu\mu - 248\ \mu\mu$

Von diesen Banden zeigt die erste die schwächste, die zweite die stärkste Absorption. Die Unterschiede bei den drei übrigen Maxima gegen die Minima ist sehr gering. Die Absorption beginnt bei $\lambda = 318\ \mu\mu$ und steigt bis $\lambda = 270{,}5\ \mu\mu$. Von dieser Wellenlänge an ist ein kleiner Abfall, dem sich das stärkste Maximum bis $\lambda = 264\ \mu\mu$ anschließt. Es folgen noch drei schwache Minima. Jedem derselben schließt sich ein schwaches Minimum an. Bei $\lambda = 243\ \mu\mu$ tritt continuirliche Absorption auf. Der Beginn der Absorption ist bei Chlorbenzol im Vergleich zu Brombenzol etwas nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums verschoben. Es ergab sich als Absorptionscoefficient für die verschiedenen Wellenlängen:

Das Absorptionsspectrum des Chlorbenzoldampfes ist durch mehrere scharfe Doppellinien und Linien nach Untersuchungen von Pauer[1]) gekennzeichnet. Bei einer Temperatur von 30 Grad und einer Schichtdicke von 19 mm zeigen sich ziemlich deutlich die Doppellinien $\lambda = 270{,}3\ \mu\mu$ und $\lambda = 266{,}5\ \mu\mu$, während die übrigen Linien erst bei höherer Temperatur auftreten. Die beiden erwähnten Doppellinien zeigen eine größere Absorption als das stärkste Maximum in der Lösung. Die Größe der Absorption der übrigen Linien liegt unter den Werthen für die betreffende Wellenlänge in der alkoholischen Lösung. Auch hier dürfte die Gesammtabsorption, wie aus dem Vergleich der

1) J. Pauer, l. c.

beiden Absorptionscurven sich ergiebt, im dampfförmigen Zustande eine geringere als in der alkoholischen Lösung sein.

Tabelle 9.

| $\lambda$ | v | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 318 | 1 | Beginn der Absorption | | |
| 273 | 150 | 2,5 | 19,34 | 17,55 |
| | 120 | 2,7 | 16,86 | |
| | 100 | 3,2 | 16,46 | |
| 270,5 | 200 | 2,3 | 24,56 | 24,98 |
| | 180 | 2,5 | 23,33 | |
| | 150 | 4,3 | 24,96 | |
| 267 | 150 | 3,1 | 24,00 | 23,53 |
| | 100 | 5,1 | 23,05 | |
| 264 | 180 | 4,7 | 39,42 | 39,24 |
| | 150 | 6,3 | 39,06 | |
| 262 | 200 | 2,7 | 28,10 | 29,29 |
| | 180 | 3,1 | 28,82 | |
| | 150 | 4,3 | 30,96 | |
| 260,5 | 200 | 2,9 | 30,12 | 30,83 |
| | 180 | 3,3 | 30,40 | |
| | 150 | 4,5 | 32,02 | |
| 259 | 200 | 2,8 | 29,14 | 29,30 |
| | 180 | 3,1 | 28,82 | |
| | 150 | 4,1 | 29,94 | |
| 256 | 200 | 2,9 | 30,12 | 30,26 |
| | 180 | 3,3 | 30,40 | |
| 253 | 200 | 2,5 | 25,92 | 26,33 |
| | 180 | 2,7 | 25,30 | |
| | 150 | 3,7 | 27,77 | |
| 250 | 200 | 2,7 | 28,11 | 28,33 |
| | 180 | 3,1 | 28,82 | |
| | 150 | 3,7 | 27,76 | |
| 247 | 180 | 2,1 | 18,89 | 18,48 |
| | 120 | 2,9 | 18,07 | |

Die Absorption der Brombenzollösung ist im Allgemeinen geringer als die der Chlorbenzollösnng. Zu demselben Resultat führt auch ein Vergleich der beiden Curven, welche die Absorption im dampfförmigen Zustande darstellen. Es stimmt dies mit Tyndalls Behauptung überein, daß die Stellung des

Dampfes als absorbirender Körper von jener der Flüssigkeit bestimmt ist, aus welcher er gebildet wird. Die Versuche für Chlorbenzoldampf ergaben:

Tabelle 10.

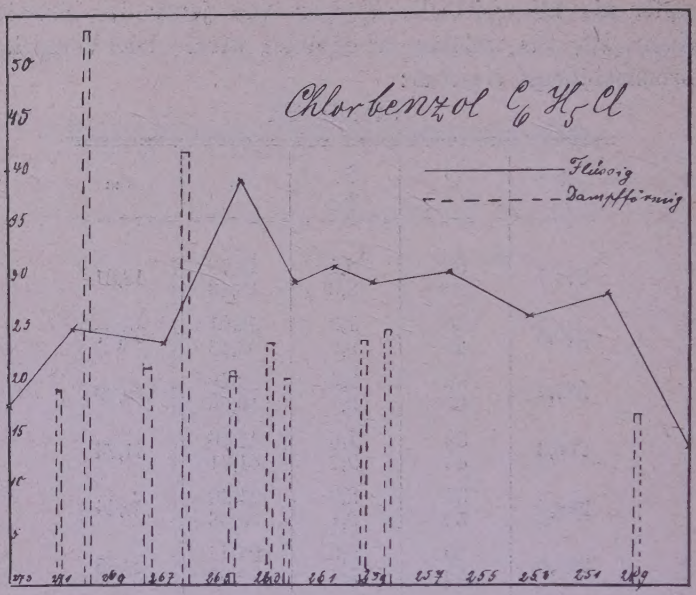
| $\lambda$ | t° | $\frac{s_2}{s_1}$ | $\alpha$ | $\alpha_m$ |
|---|---|---|---|---|
| 271,1 | 50 | 2,1 | 18,78 | 18,61 |
| | 60 | 2,9 | 18,43 | |
| 270,5 | 30 | 2,3 | 54,01 | 53,67 |
| | 40 | 3,6 | 53,43 | |
| 267,7 | 50 | 2,4 | 22,40 | 20,99 |
| | 60 | 3,1 | 19,58 | |
| 266,3 | 30 | 1,9 | 41,86 | 41,74 |
| | 40 | 2,7 | 41,61 | |
| 264,5 | 50 | 2,3 | 21,30 | 20,44 |
| | 60 | 3,1 | 19,58 | |
| 263,0 | 50 | 2,6 | 24,45 | 23,55 |
| | 60 | 3,7 | 22,64 | |
| 262,5 | 50 | 2,2 | 20,17 | 20,16 |
| | 60 | 3,2 | 20,14 | |
| 259,3 | 50 | 2,6 | 24,45 | 23,84 |
| | 60 | 3,8 | 23,12 | |
| 258,5 | 60 | 4,2 | 24,85 | 24,85 |
| 249 | 60 | 2,6 | 16,55 | 16,55 |

## Zusammenfassung.

Eine kurze Zusammenfassung der Resultate, welche aus den Bestimmungen der Absorptionscoefficienten hervorgehen ergibt Folgendes:

1. Durch Vergleichung der Größe der Absorption von Benzol, Toluol, Xylol im flüssigen Zustande zeigt sich, daß die Kohlenwasserstoffradicale wie Methyl, Aethyl, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Benzolkern eintreten, im Ultraviolett ebenso wie es Puccianti[1]) im Ultraroth gefunden, vor allem den Ort der Absorptionsbanden bestimmen, aber auf die Intensität einen solchen Einfluß ausüben, wie man wohl erwarten sollte.

1) L. Puccianti, l. c.




2. Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Uebersicht der maximalsten Absorptionscoefficienten der untersuchten Substanzen im flüssigen und dampfförmigen Zustande.

Tabelle 11.

| Substanz | Flüssig | Dampfförmig |
|---|---|---|
| | $a$ | $a$ |
| Benzol . . . . | 40,95 | 17,27 |
| Toluol . . . . | 28,34 | 28,43 |
| Brombenzol . . | 30,33 | 19,02 |
| Chlorbenzol . . | 39,24 | 53,67 |

Aus der Tabelle ersehen wir, daß die Absorption eines bestimmten $\lambda$ im dampfförmigen Zustande größer sein kann als im flüssigen. Gleichwohl dürfte die Gesamtabsorption, d. h. der Werth des Integrals

$$\int a_\lambda \, d\lambda,$$

in welchem $\alpha$ den Absorptionscoefficienten bedeutet, über den ganzen ultravioletten Spectralbereich genommen, im dampfförmigen Zustande geringer sein als im flüssigen.

Fin ähnliches Resultat lieferten auch Untersuchungen von Tyndall[1]), der die Absorption von Wärmestrahlen durch verschiedene Substanzen sowohl im flüssigen wie im dampfförmigen Zustand bestimmte.

Nach Beendigung meiner Arbeit fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für seine vielseitigen Anregungen und Winke meinen innigsten Dank auszusprechen. Nicht minder schulde ich Dank Herrn Privatdocenten Dr. Wehnelt für seine mir zu Theil gewordene gütige Unterstützung.

---

1) J. Tyndall, Die Wärme, übersetzt von H. v. Helmholtz und G. Wiedemann S. 483—517.

# Lebenslauf.

Ich, Friedrich Alois Müller, geboren am 19. April 1879 zu Brückenau als Sohn des Bezirkshauptlehrers Friedrich Müller und seiner Ehefrau Maria, geborenen Mann, katholischer Konfession, besuchte die Volksschule zu Brückenau und vom 1. Oktober 1889 an das kgl. humanistische Gymnasium Aschaffenburg, welches ich im Jahre 1897 absolvierte. In den ersten zwei Semestern studierte ich Mathematik und Physik an der Universität Würzburg bei den Herren Professoren R. Haussner, F. Prym, W. K. Röntgen und A. Voss, in den nächsten vier Semestern an der Universität München bei den Herren Professoren G. Bauer, K. Döhlemann, L. Graetz, A. Pringsheim und W. K. Röntgen, sowie an der technischen Hochschule bei den Herren Professoren A. von Braunmühl, H. Ebert und S. Finsterwalder und in den letzten vier Semestern an der Universität Erlangen bei den Herren Professoren E. Wiedemann, P. Gordan, M. Nöther, G. C. Schmidt, A. Wehnelt und E. Müller (†). Pädagogik hörte ich bei den Herren Professoren von Reinhardtstöttner an der technischen Hochschule in München und A. Römer an der Universität Erlangen, Geographie bei Herrn Professor S. Günther, Geschichte bei Herrn Professor Graf du Moulin-Eckardt, beide an der technischen Hochschule in München und Mineralogie bei Herrn Professor H. Lenk an der Universität Erlangen.